

REMARKS

Entry of the foregoing amendments and favorable consideration of the subject application is respectfully requested in view of the following comments.

Claims 1-14 are pending on the subject application. Claims 4-14 have been cancelled as drawn to a non-elected invention and new claims 15-17 have been added. Accordingly, claims 1-3 and 15-17 are herewith presented for consideration.

New claims 15-17 present the limitations of prior claims 4-7 in the context of the method of claim 1 producing the foam-molded article having the particular characteristics.

The abstract has been objected to by the examiner as too long. Accordingly, Applicants herewith submit a new abstract in accordance with MPEP §608.01(b) and respectfully request its entry in place of the original abstract.

Applicants respectfully submit that no new matter has been added by the foregoing amendments and that they are properly enterable at this time.

Claims 1-3 stand rejected under 35 USC §103(a) as unpatentable over WO 98/53986, Andersson, et al., in view of U.S. 6,376,059, Anderson, et al.

The examiner contends that WO 98/53986, hereafter '986, discloses or suggests the basic claimed method for manufacturing

a foam-molded article by molding between molds a parison or hose with a foam layer formed by extruding an expandable molten resin composition, obtained by melt-kneading a polyethylene resin and a foaming agent, to an area of low pressure from a die, wherein the resin comprises 40-85 wt% polyethylene with a density that is more than 0.94 g/cm³ and not more than 0.97 g/cm³ and 15-60% of another polyethylene with a density of 0.89 g/cm³ to 0.94 g/cm³. The examiner contends that this polyethylene resin blend of the '986 reference inherently possesses the melt flow rate and melt tension within the ranges of claim 1. Furthermore, the examiner contends that, since '986 specifies the use of a foaming agent of an amount which is 0.5-2.5 wt% of the total weight of the extrusion mixture, the resultant foam density falls within the range of claim 1. The '986 reference is noted as teaching the use of a chemical blowing agent which releases carbon dioxide upon decomposition, but also in a method of extruding a polyethylene which may be used in a blow molding process.

U.S. Patent 6,376,059, hereafter '059, is cited as suggesting the use of a physical foaming agent, for example at column 2, lines 60-67. The examiner contends that it would have been obvious to one of ordinary skill in the art to substitute the physical foaming as taught in '059 for the chemical foaming agent in the process of '986 since '059 teaches that physical blowing agents are often less expensive and more efficient and reliable.

The '059 reference is also cited as teaching the use of carbon dioxide, as in claim 2, while the '986 reference is also cited as teaching the forming of a multi-layer structure having the foam layer sandwiched between layers as in claim 3.

In response to the examiner's rejections, Applicants respectfully submit that the cited references are insufficient to support the examiner's contention that one of ordinary skill in the art, considering the teachings of the references, would arrive at the present invention as it is currently claimed.

With respect to the '986 reference, it is not possible to obtain the claimed range of apparent density, i.e. an apparent density of less than about 0.3 g/cm^3 , using the decomposition-type blowing agent of the reference in the method of the present invention.

When a decomposition-type blowing agent decomposes in an extruder it forms not only the blowing gas such as carbon dioxide, but also decomposition residues which coexist in the foamable melt resin along with a portion of the blowing agent which has not yet decomposed. When the foamable melt resin with these residues and non-decomposed blowing agent is subsequently extruded through a die into a low pressure atmosphere to form a foam, the decomposition residues and un-decomposed decomposition blowing agent operate as a material of cell nucleation.

The number of cells obtained in a foam using a chemical decomposition-type blowing agent is greater than the number of

cells of a general resin foam obtained using a physical blowing agent. In addition, the size of the cells is smaller with the chemical decomposition-type blowing agent. The number and size of the cells in the foam contribute to the apparent density of the foam and, by increasing the amount of chemical decomposition-type blowing agent, it is possible to produce an apparent density of about 0.5 g/cm^3 . However, when the amount of chemical decomposition-type blowing agent is increased for the purpose of decreasing the apparent density of the resulting foam, a great multiplicity of small cells are formed due to the cell nucleation resulting from un-decomposed blowing agent. In addition the resin walls defining such cells are very thin such that they cannot withstand the power of expansion generated by the separation of the blowing agent gas from the resin with the result that the cell walls break. As a consequence, it is not possible to obtain an apparent foam density of less than 0.3 g/cm^3 .

Applicants herewith submit a copy of pages 118-121 of the PLASTIC FOAM HANDBOOK, published February 28, 1973, by Nikkan Kogyo Shinbunsha together with a partial English translation thereof for Item 3.3.2(A) across pages 119 and 120, which discusses decomposition-type foaming agents and notes that "extensive foaming is not possible even if a large amount of foaming agent is mixed in". In addition it is noted that "adding a large amount of foaming agent causes irregularities in the

surface, and a foam with a satisfactory appearance cannot be obtained". This condition is due to the rupturing of the cells of the foam due to the thin walls thereof.

Thus, in the absence of a specific teaching in the reference to an apparent foam density of less than 0.3 g/cm^3 as presently claimed, it would not be expected to obtain such a low apparent density using chemical decomposition-type blowing agents. Accordingly, the examiner's reliance on the reference to find such an apparent foam density obvious is, respectfully, misplaced.

With regard to the examiner's position that the polyethylene resin blend of '986 "inherently possesses a melt flow rate and melt tension within the ranges of claim 1", it is respectfully noted that the examiner has provided no support for this position. Indeed, there is no mention in the reference of a melt tension for the resin blend of the reference. Rather the reference cites a "melt index" for the LDPE and HDPE components separately.

Considering claim 1 of the present invention, Applicants respectfully point out that the claim recites an element that the LDPE should have a melt tension of not less than 2 cN. Not only does the reference fail to teach or suggest a specific melt tension for the resin blend, but there is no disclosure or suggestion of a melt tension value for the LDPE component of the reference. As such, it would not be possible to know the melt

tension of the either the LDPE component or the resin blend of the reference without undertaking an analysis. Such a value cannot be deemed inherent without additional knowledge of the particular identities of the HDPE and LDPE components.

In view of the foregoing, Applicants respectfully submit that there is insufficient teaching in the '986 reference to support the examiner's rejection of the present claims over this reference.

Turning to the '059 reference, the examiner contends that, since this reference teaches the use of physical blowing agents, it would be obvious to substitute such a physical blowing agent in the process of the '986 reference on the ground that physical blowing agents are less expensive, more efficient and more reliable as alleged by the '059 reference.

Applicants respectfully submit that the '986 reference is specific to a chemical decomposition type blowing agent and does not provide any suggestion that a physical blowing agent could also be used. Simply because the '059 reference mentions that physical blowing agents are cheaper, more efficient and more reliable, does not make it obvious to use such blowing agents in a process that is wholly and completely specific to chemical decomposition-type agents. It would require a degree of experimentation beyond what would be considered obvious to modify the process of '986 to utilize physical blowing agents therein.

In addition it is noted that the '059 reference is directed

to a micro cellular foam (MCF) which has fine cells with a cell diameter of several tens of micrometers. Due to such fine cell structure, it is not possible for '059 to obtain a foam with a low apparent density as claimed in the present invention. As with the cells produced using excessive amounts of chemical decomposition-type blowing agents, the cell walls of micro cellular foam are very thin such that attempting to achieve such a foam of the low apparent density as set forth in claim 1 results in rupturing of the cell walls.

It is noted that the '059 reference discloses (column 5, lines 62-67) a void volume of preferably 10-40% which is equivalent to an apparent density of $0.57\text{--}0.86\text{ g/cm}^3$, provided the density of the HDPE used is 0.93 g/cm^3 . This is higher than the apparent density of less than 0.3 g/cm^3 as claimed in the present invention.

In addition, the resin used in the '059 reference consists of HDPE as described at column 5, lines 23-24. Although there is a definition of what constitutes a "low density polyethylene (LDPE)", the reference does not disclose or suggest the use of resin mixture of HDPE and LDPE. Indeed, it is specifically stated to be "an object of the invention, therefore, to provide a non-batch process for producing HDPE foam using a physical blowing agent." (Column 2, lines 30-32). Thus, it is readily apparent that the '059 reference does not teach or suggest the mixing of LDPE in an amount of 15-60% by weight with an HDPE

component.

Thus, in the absence of some connection between the respective teachings of '986 and '059, to lead one of ordinary skill in the art to take a physical blowing agent from a process for producing an HDPE foam to a process which is specific for a chemical decomposition-type blowing agent in a mixed HDPE-LDPE foam of a high apparent density, Applicants respectfully submit that it would not be obvious to make such a modification to the '986 reference whereby one would obtain a stable foam having an apparent density of less than 0.3 g/cm^3 .

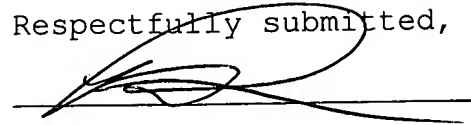
As to the examiner's assertions of the references concerning the dependent claims 2 and 3, the fact that the '059 reference may use CO_2 as a blowing agent, while the '986 reference discloses the forming of a multi-layer structure is irrelevant inasmuch as claims 2 and 3 are dependent from claim 1, the rejection of which has been shown to be without support in the cited references

Accordingly, Applicants respectfully submit that the examiner's rejection of claim 1 as unpatentable over '986 in view of '059 is without support and should be withdrawn. Similarly, the rejection of claims 2 and 3, as dependent from claim 1, is without support and should be withdrawn.

With regard to new claims 15-17, as they are also dependent from claim 1, they too cannot be said to be disclosed or suggested by the prior art and are allowable as presented.

In view of the foregoing amendments and comments, the present application is in condition for allowance. An early notice of allowance is respectfully requested.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'R. L. Haines', is written over a horizontal line.

Attorney for Applicant
Robert L. Haines
Reg. No. 35,533

SHERMAN & ASSOCIATES
415 N. Alfred Street
Alexandria, VA 22314
(703) 549-2282

(A) Foaming Agent

Any foaming agent that decomposes at a temperature greater than the melting point of the polypropylene can be used, but it is chosen with regard to the decomposition characteristics of the foaming agent, the quantity of gas produced in relation to the cost of the foaming agent, residual contaminants, toxicity, and the like.¹⁰¹⁾

The type of foaming agents examined by Dilley¹⁰²⁾ are shown in Table II-24, but a higher-quality foam¹⁰³⁾ can be obtained by using azodicarbonamide, *p,p'*-oxybisbenzene sulfonyl hydrazide, or blown nitrogen gas.

Table II-24 Foaming Agents for Polyethylene

Chemical Name	Decomposition Temperature (°C)	Gas Produced	Quantity of Gas Produced (cc/g)	Use
4,4'-Oxybisbenzene sulfonyl hydrazide	150	N ₂	130	for low-density polyethylene
Dinitrosopentamethylene tetramine	195	N ₂	210	for all types of polyolefin
Azodicarbonamide	195	N ₂	210	for all types of polyolefin

However, extensive foaming is not possible even if a large amount of foaming agent is mixed in, and according to Lasman¹⁰⁴⁾, the foaming capacity obtained by adding 1-2% is completely saturated as shown in Table II-33, and adding a large amount of foaming agent causes irregularities in the surface, and a foam with a satisfactory appearance cannot be obtained.

プラスチックフォーム

牧 小坂 田
廣 篤 編

日刊工業新聞社

表 II-23 水ガラスフォームと他のプラスチックフォームの物性比較

物 性	フ ェ ー ム			
	単位	けい酸ソーダ	ポリスチレン	ポリウレタン
み かけ 密度	g/cm ³	0.08~0.24	0.029	0.024~0.048
熱 伝 導 率	kcal/m ² ・hr・m ² ・°C	38	50	23~29
引 張 強 さ	kg/cm ²	2.1~5.6	3.9	2.1~5.6
圧 縮 強 さ	kg/cm ²	2.1~7.0	1.1	2.1~4.2
最高使用温度	°C	870	68	93~121
				67
				1.8
				0.7
				71

た、弾性を生ずる可塑性を約7%ぐらい添加すると、軟質化することができるといわれている。

表 II-23 にこの水ガラスフォームの物性と他のプラスチックフォームとの比較⁽⁹⁵⁾を示す。

(C) その他の無機フォーム

最近軽量コンクリートとよばれる発泡体や種々の軽量セラミックスが建築分野での構造物として大きく注目され、種々の製品が市販され始めている。

軽量コンクリートは主としてポルトランドセメント、砂、砂利、その他からなるセメント配合物に、発泡剤または起泡剤および水を添加し、型に鋳込み発泡硬化させる方法が、セメント配合物にプラスチックやプラスチックフォームなどの軽量物を混ぜ込んで全体を軽量化する方法で製造される。

また軽量セラミックスは陶磁器原料の粘土の分散液に界面活性剤を添加し、それを泡立たせて焼成する方法、陶磁器原料中にポリスチレンビーズを添加し、焼成してビーズの部分を消失、空洞化させる方法、バーライトを添加して焼成発泡させる方法などで製造されている。

3-3 押 出 発 泡 法

3-3-1 原 理

押出發泡法の原理は、発泡剤を含む熱可塑性樹脂を熔融状態でダイから押出すことにより、高压状態から常圧への圧力変化によって膨張させる方法である。この押出發泡法には、蒸発形発泡剤を使用する方法と分解形発泡剤を使用する方法との2種類がある。

蒸発形発泡剤を使用する押出發泡法については後述するが、代表例であるフロン系発泡剤を使用すれば、押出膨張時の蒸発潜熱により気泡膜を急激に冷却固化できること、空気に比べてフロン系ガスのガス透過性が小さいことなどのため、高発泡体を得られやすい。しかし、N₂やCO₂ガスを発生する分解形発泡剤を使用した場合には、樹脂中に溶解したガスの分離・会合による気泡生成のため、気泡膜を急冷固化する働きもなく、発生ガスの透過性も大きいため、高発泡品は容易には得られないようである。現在のところ、ダイ先端部の改良、核剤の併用⁽⁹⁰⁾などの技術的進歩によっても、4倍発泡品程度までである。一方、常圧発泡法、加圧発泡法での知見から、過酸化物を併用し、押出機中で橋かけしながら発泡させる方法も試みられている。しかし橋かけが進めば、押出し量が低下し、表面あれが発生する問題があり、まだ外観の良好な高発泡品は得られないようである。

96) J.I. Nutter, C.J. Benning: J. Cellular Plastics, 2, (5), 256 (1966).

3. 発 泡 剤 分 解 法

この方法の技術的ポイントは押出機のスクリュデザイン、ダイの構造、押出条件、および冷却条件の設定にあり、成形品の表面状態と寸法の安定性が、製品化における重要な問題である。分解形発泡剤を使用する押出發泡法は、従来から使用されている押出機を若干改造して転用でき、しかも一段法とプロセスも簡単な利点があるため、合成木材を指向した低発泡品の製造に最近多用されている。

現在この押出發泡法は、ポリエチレン⁽⁹⁷⁾、ポリスチレン⁽⁹⁸⁾、ポリプロピレン⁽⁹⁹⁾、ポリ塩化ビニル、ABS⁽⁹⁰⁾などのほとんどの熱可塑性樹脂に適用されている。

3-3-2 応 用

(1) ポリエチレンフォーム

分解形発泡剤を使用したポリエチレンの押出發泡は、まず電線被覆用に実用化された、とくに電話線ケーブルの誘導率と電気容量の低下のためには、発泡化することが非常に有効であった^(99,100)。その後、合成レザー、テーブルクロス、バッグなどの日用雑貨用にシート状、またパッキン材用にスティック状の低発泡ポリエチレンフォームが開発されている。

押出發泡の製造プロセスの代表例を 図 II-32 に示すが、日本合成紙(株)では、分解形発泡剤と蒸発形発泡剤を併用したプロセスを開発している。

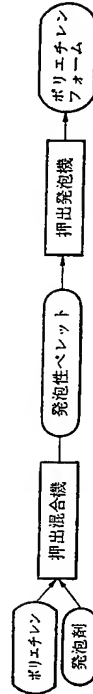


図 II-32 分解形発泡剤による押出發泡の製造プロセス

(A) 発泡剤

ポリエチレンの熔融温度以上で分解する発泡剤ならば、いずれも使用できるが、発泡剤の分解特性、発泡剤価格に対する発生ガス量、残渣の汚染、毒性などを考慮して選択⁽¹⁰¹⁾される。Dilley⁽¹⁰²⁾が検討している発泡剤の種類を 表 II-24 に示すが、アジカルボンアミド、*n*,*p*-オキシビスベンゼンスルホニルヒドРАЗドや吹込み窒素ガスを使用すれば、もっとも品質のよいフォーム⁽¹⁰³⁾が得られる。

表 II-24 ポリエチレン用発泡剤

化 学 名	分解温度 (°C)	発生ガス	発生ガス量 (cc/g)	用 途
4,4'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドРАЗド	150	N ₂	130	低密度ポリエチレン用
ジエトキシベンゼンタリトリン	195	N ₂	210	各種ポリオレフィン用
アジカルボンアミド	195	N ₂	210	各種ポリオレフィン用

97) 千野武司: 低発泡押出機技術キースト, 37, 日本合成樹脂技術協会 (1968).

98) 土屋正也: プラスチックマテリアル, 10, (2), 33 (Feb. 1969).

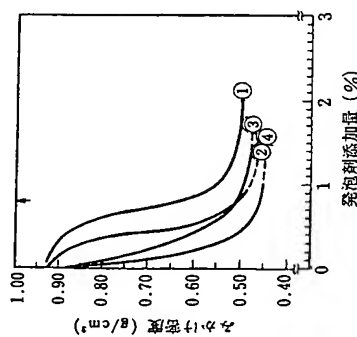
99) R. Pusey: "Cellular Polyethylene" in Plastics Encyclopedia (1961).

100) 北山 博, 大沢 豊: 日本ゴム協会誌, 32 (7), 518 (1959); 32 (7), 527 (1959).

101) Ralph H. Hansen: SPE Technical Paper RETEC, 18, No. 1, 77-82 (Jan. 1962).

102) E.R. Dilley: Trans. J. Plastic Inst., Feb. 17 (1966).

103) R.H. Hansen, W.M. Martin: I & EC Prod. Research & Develop., 3, (2), 137 (1964).



① PE ② PD ③ DE ④ Kempore R-200
 ⑤ Kempore R-125 (微細なアゾカルボンアミド) ⑥ PP ⑦ Kempore R-200 (ヤ
 ー粗いアゾカルボンアミド)
 図 II-33 各種発泡剤による押出発泡

ただし発泡剤を多量に混入しても、高発泡化は不可能で、Lasman⁽¹⁰⁴⁾によれば、図 II-33 に示すように 1~2% の添加で得られるフォームの発泡倍率は飽和してしまふ。さらに発泡剤を多量に添加すれば、表面状態が凹凸になり、外観の良好なフォームが得られないようである。

(B) 装置

一般に押出発泡に使用される押出機のスクリューは L/D が 20~28 で、圧縮比は発熱を抑えるために 2~2.5 ぐらいのものがよい。ダイの構造としては、シリンダ先端の吐出し口の抵抗を小さくするためランドを短くするのが効果的である。発泡ガスの逃散を抑え、外観の良好な成形品を得るためには、ダイ先端までできるだけ圧力低下を抑え、ダイ内で発泡させないようにすることが必要である。そのために、リップ断面積を絞るとともに、ダイ部分の温度を下げて押出す⁽¹⁰⁵⁾のが好ましい。

(C) 成形条件

押出発泡条件の検討結果は多いが、高密度ポリエチレン (密度 0.96 g/cc, MI 3.5) について求められた Fehn⁽¹⁰⁶⁾の結果につき示す。それによれば、得られるフォームの密度および平均気泡径から、気泡の数を次式によって算出検討している。

$$N_c = \frac{1 - \frac{\rho_f}{\rho_r}}{\pi D_c^3} = 1.910 \frac{\rho_r - \rho_f}{D_c^3 \rho_r} \quad (3-16)$$

5,000

ただし N_c : 発泡体 1cc 中に含まれる気泡の数

ρ_f : フォームの密度 (g/cc)

ρ_r : 原料樹脂の密度 (g/cc)

D_c : 平均気泡径 (mm)

まずアゾカルボンアミドを発泡剤として使用したときの押出圧力と発泡状態の関係を表 II-25 と図 II-34 に示す。この結果から、押出圧力の増大とともにフォームの密度と気泡径が小さくなり、気泡の数が増大することがわかる。つぎに表 II-26 に押出温度と発泡状態の関係を示すが、良好な発泡状態は比較的狭い温度範囲であり、温度コントロールが重要である。表 II-27 は発泡状態に対する滞留時間の影響を

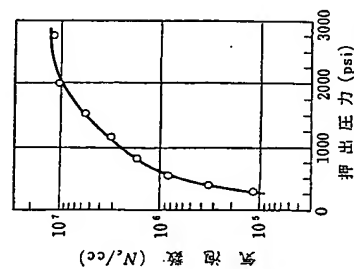


図 II-34 押出圧力と気泡数の関係

⁽¹⁰⁴⁾ H. R. Lasman: Soc. Plastics Engrs. J., 18 (3), 1184 (1962).

⁽¹⁰⁵⁾ 千野武司: プラスチックエージェンサイクロペディア, 340 (1970).

⁽¹⁰⁶⁾ G. M. Fehn: J. Cellular Plastics, 3 (10), 456 (1967).

3. 発泡剤分解法

示すものであるが、ある滞留時間で気泡の数は最大値に達し、その後減少する。しかし、これらの条件は使用する発泡剤の種類、押出機、構造によって異なるので注意を要する。押出発泡法はシート状以外に、各種異形押出が可能であるが、ダイ形状によっても最適条件が異なることを付記しておく。

表 II-25 発泡状態に対する押出圧力の影響

圧 (psi)	平均気泡径 (mm)	フォーム 1 cc 中の気泡数	フォームの密度 (g/cc)
250	0.14	116,000	0.80
350	0.12	334,000	0.67
540	0.09	845,000	0.65
750	0.07	1,790,000	0.65
1,060	0.06	3,040,000	0.63
1,520	0.05	5,730,000	0.60
2,010	0.04	10,600,000	0.62
2,795	0.04	11,200,000	0.60

発泡剤: 0.75 重量%アゾカルボンアミド, 押出温度: 180°C, 押出機内の滞留時間: 8 min, レオメータバレル内の滞留時間: 7.0 min, ダイ寸法: 0.820 in (長さ), 0.40 in (直径), アプローチ角 90°

表 II-26 発泡状態に対する押出温度の影響

押出温度 (°C)	平均気泡径 (mm)	フォーム 1 cc 中の気泡数	フォームの密度 (g/cc)
180	0.09	82,000	0.93
185	0.05	3,340,000	0.75
190	0.09	1,310,000	0.84
195	0.27	46,700	0.50
200	0.80	1,710	0.52

発泡剤: 0.75 重量%アゾカルボンアミド, 滞留時間: 8 min, レオメータバレル内の滞留時間: 1.0 min, 押出圧力: 2,775 psi, ダイ寸法: 0.820 in (長さ), 0.40 in (直径), アプローチ角 90°

表 II-27 発泡状態に対する滞留時間の影響

レオメータバレル内の滞留時間 (min)	平均気泡径 (mm)	フォーム 1 cc 中の気泡数	フォームの密度 (g/cc)
1.0	0.09	82,000	0.93
3.0	0.08	274,000	0.86
5.0	0.05	3,340,000	0.75
7.0	0.04	11,200,000	0.60
10.0	0.09	1,340,000	0.47

発泡剤: 0.75 重量%アゾカルボンアミド, 押出温度: 180°C, 滞留時間: 8 min, 押出圧力: 2,760 psi, ダイ寸法: 0.820 in (長さ), 0.040 in (直径), アプローチ角 90°

(2) ポリプロピレンフォーム

(A) 電線被覆法

ポリプロピレンフォームが初めて注目されたのは、電線やケーブルの被覆材料としてである。ポリプロピレンフォームは、表 II-28 に示すようにポリエチレンフォームに比べて、力学

一編者紹介

牧 廣 (まき ひろし)

大正 14 年 東京に生れる

昭和 23 年 東京工業大学卒業

昭和 23 年 工業技術院東京工業試験所に入所

現 在 工業技術院製品科学研究所 応用性能部構成
技術課長 (工学博士)

小坂田 篤 (おさかだ あつし)

昭和 8 年 岡山県に生れる

昭和 30 年 東京大学工学部卒業

昭和 30 年 東レ (株) に入社

現 在 フイ・シー・エス (株) 社長

プラスチックフォームハンドブック NDC 578.47

昭和 48 年 2 月 28 日 初版発行

(定価はケースに表示
してあります)

© 編者 牧 小坂田 廣 篤

発行者 白井 十四雄

発行所 日刊工業新聞社

東京都千代田区九段北一丁目 8 番 10 号

電話 東京 (263) 2311 (大代表)

振替 口座 東京 186076
(郵便番号 102)

印刷所 新日本印刷株式会社

製本所 文勇堂製本株式会社

落丁・乱丁本はお取替いたします